

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

**STABILIZER COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF
GOOD HEAT STABILITY VINYL-CHLORIDE BASED POLYMERS**

No. Publication
(Sec.): HU64577

Date de publication: 1994-01-28

Inventeur: HEJJA EVA (HU); KUMMER JOZSEFNE (HU); NAGY ERNOENE (HU);
OCSKAY GYOERGY (HU); NYITRAI JOZSEFNE (HU)

Déposant: SZEVIKI SZERVES VEGYIPARI KUTA (HU)

Numéro original: ☐ HU209730

No.
d'enregistrement: HU19910000685 19910301

No. de priorité: HU19910000685 19910301

Classification IPC: C09K15/00; C08F14/06

Classification EC:

Brevets
correspondants:

Abrégé

Données fournies par la base d'esp@cenet - I2

LI ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 122:107566 HCA Full-text
 ED Entered STN: 04 Mar 1995
 TI Stabilizer compositions and production of heat-resistant vinyl
 chloride-based polymer compositions
 IN Ocskay, György; Nagy, Ernő; Hajja, Eva; Nyitrai, József; Kummer,
 József
 PA Szeviki Szerves Vegyipari Kutató Intézet Rt., Hung.
 SO Hung. Teljes, 20 pp.
 CODEN: HUXXB
 DT Patent
 LA Hungarian
 IC ICM C09K015-00
 ICS C08F014-06
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN, CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	HU 64577	A2	19940128	HU 1991-685	19910301 <--
	HU 209730	B	19941028		
PRAI	HU 1991-685		19910301		
AB	Heat stabilizer compns. with good processability for the title polymers contain 70-80% Ba and Cd and/or Zn carboxylates and 20-30% costabilizer selected from ≥1 of pentaerythritol (I), mono- or ditrimethylolpropane, dian, thiodipropionate ester, and 1,3-diketones, with the ratio of Cd and/or Zn carboxylate to Ba carboxylate being 2.1-2.6, Zn carboxylate-Ba carboxylate ratio being 1.0-1.9, and the content of Cd and Zn carboxylate being 3.6-4.6-fold more than the costabilizer content. A typical heat stabilizer composition contained Ba stearate 24.5, Cd stearate 52, I 19, and dian 4.5 g.				
ST	vinyl chloride polymer heat stabilizer; diketone mixt heat stabilizer; thiodipropionate ester mixt heat stabilizer; dian mixt heat stabilizer; trimethylolpropane mixt heat stabilizer; ditrimethylolpropane mixt heat stabilizer; pentaerythritol mixt heat stabilizer; cadmium carboxylate mixt heat stabilizer; barium carboxylate mixt heat stabilizer				
IT	Heat stabilizers (cadmium and zinc and barium carboxylate mixts. for vinyl chloride-based polymers)				
IT	Ketones, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (1,3-di-, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				
IT	Carboxylic acids, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (barium salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				
IT	Carboxylic acids, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (cadmium salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				
IT	Carboxylic acids, uses RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (zinc salts, stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				
IT	160938-27-2	160938-28-3	160938-29-4	160938-30-7	160938-31-8
	160938-32-9	160938-33-0	160938-34-1	160938-35-2	160938-36-3
	160938-37-4				
	RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses) (stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				
IT	9002-86-2, Ongrovil S5258 RL: POF (Polymer in formulation); USES (Uses) (stabilizer compns. and production of heat-resistant vinyl chloride-based polymer compns.)				

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1994-068003 [09] WPIX Full-text

DNC C1994-030377

TI Stabiliser compsn for thermostable polymers - comprises metal carboxylate, penta erythrite, di-tri methylol propane and/or di ane and thio di propionic acid ester.

DC A14 E19

IN HEJJA, E; KUMMER, J; NAGY, E; NYITRAI, J; OCSKAY, G

PA (S2EV-N) S2EVIKI SZERVES VEGYIPARI RT K

CYC 1

PI HU 64577 T 19940128 (199409)*

C09K015-00

<--

HU 209730 S 19941028 (199443)

C09K015-00

<--

ADT HU 64577 T HU 1991-695 19910301; HU 209730 B HU 1991-695 19910301

FDT HU 209730 B Previous Publ. HU 64577

PRAI HU 1991-695 19910301

IC ICM C09K015-00

ICS C08F014-06

AB HU 64577 T UFAB: 19940418

The stabiliser comprises (w/w%): 70-80 Cd-, Zn- and Ba-carboxylates, 20-30 penta-erythrite and/or di-trimethylol-propane and/or diane and/or thio-dipropionic acid ester and/or 1,3 diketone. Molar ratio is 2.1-2.6 Zn- and Ba -carboxylates and 1.0-1.5 Cd-carboxylates. 1-3% of this stabiliser is mixed in with the vinyl polymer to ensure thermal stability.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-E02B; A04-E03B; A08-A04; A08-A04A; E05-B01; E05-L03C; E05-M; E10-C04E; E10-E04H; E10-F02C; E10-G02G1

HU 64575-T

94-068003/09 A14 E19

SZEVIKISZERVES VEGYIPARI RT K

91.03.01 91HU-000685 (94.01.28) C09K 15/00, C08F 14/06

Stabiliser compsn for thermostable polymers - comprises metal carboxylate, pentaerythrite, di-tri methylol propane and/or di:ane and thio:di:propionic acid ester
C94-030377

Addnl. Data: OCSKAY G, NAGY E, HEJJA E, NYITRAI J, KUMMER J

The stabiliser comprises (w/w%): 70-80 Cd-, Zn- and Ba-carboxylates, 20-30 penta-erythritol and/or di-trimethylol-propane and/or di:ane and/or thio-dipropionic acid ester and/or 1,3 diketone. Molar ratio is 2.1-2.6 Zn- and Ba -carboxylates and 1.0-1.5 Cd-carboxylates. 1-3% of this stabiliser is mixed in with the vinyl polymer to ensure thermal stability.

SZCEV-91.03.01

*HU 64577-T

A(4-E02B, 4-E03B, 8-A04, 8-A04A) E(5-D01, 5-L03C, 5-M, 10-C04E, 10-E04H, 10-F02C, 10-G02G1)

HU 64577-T

94-068004/09

KALTENECKERS

92.04.30 92HU-001446 (94.01.28) C12C 9/00

Brewing process for beer


C94-030378

D16

KALT/ 92.04.30

*HU 64579-T

ing it is cooled by water in the basin jacket. Further cooling to the fermentation temperature is provided by a heat

<p>(19) Országkód:</p> <p>HU</p>  <p>MAGYAR KÖZTÁRSASÁG ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL</p>	<p align="center">SZABADALMI LEÍRÁS</p> <p align="center">SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY</p> <p>(21) A bejelentés száma: 685/91 (22) A bejelentés napja: 1991. 03. 01.</p> <p>(40) A közzététel napja: 1994. 01. 28. (45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1994. 10. 28. SZKV 94/10</p>	<p>(11) Lajstromszám:</p> <p>209 730 B</p> <p>(51) Int. CL³ C 09 K 15/00 C 08 F 14/06</p>
<p>(72) Feltalálók:</p> <p>dr. Nyitrai Józsefné 25%, Budapest (HU) dr. Ocskay György 25%, Budapest (HU) dr. Nagy Ernőné 15%, Budapest (HU) Héjja Éva 15%, Budapest (HU) Kummer Józsefné 20%, Törökbalint (HU)</p>	<p>(73) Szabadalmaz:</p> <p>SZEVIKI Szerves Vegyipari Kutató Intézet Rt., Budapest (HU)</p> <p>(74) Képviselő:</p> <p>dr. Jalsovszky Györgyné és dr. Tóth-Urbán László, Budapest</p>	

(54) Stabilizátor-kompozíciók nagy hőstabilitású, vinil-klorid-alapú polimerek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti kompozíció fémszáppanként 70-80 tömeg%-ban 8-22 szénatomos Cd-, Zn- és Ba-karboxilátokat, továbbá kostabilizátorként 20-30 tömeg%-ban pentaeritrit és/vagy di(timetilol-propán)-t és/vagy diánt és/vagy tio-dipropionsav-di(8-22 szénatomos) észtert és/vagy 6-25 szénatomos 1,3-diketont tartalmaz

olyan mennyiségben, hogy a Cd- és Zn-karboxilátok együttes mennyiségének és a Ba-karboxilát mennyiségének molaránya 2,1-2,6, a Zn-karboxilát és a Ba-karboxilát molaránya 1,0-1,5 közötti érték, és a kompozíciókban 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkoztatva összesen 3,6-4,6 mólekvalens kostabilizátor van jelen.

A leírás terjedelme: 6 oldal

HU 209 730 B

A találmány tárgyát olyan stabilizátor kompozíciók képezik, amelyek 70-80 t% Ba-, Cd- és/vagy Zn-karboxilátból, továbbá 20-30 t% különféle kostabilizátorokból állnak (t% = tömeg%).

A kostabilizátorok poliolok [pentaeritrit és/vagy di(trimetilol-propán)] és/vagy dián és/vagy tio-dipropionsav-észter és/vagy 1,3-diketonek lehetnek. A találmány vonatkozik olyan nagy hőstabilitású vinil-klorid alapú polimerek előállítására is, amelyek a stabilizátor-kompozíciókat tartalmazzák.

Régóta ismert, hogy vinil-polimerek stabilizálására monokarbonsavak bárium- és kadmiumsói, illetve ezek keverékei sikeresen alkalmazhatók. Az ezekkel a fém sókkal (fém szappanokkal) stabilizált vinil-polimerek azonban idővel, elsősorban termikus oxidációs folyamatok következtében viszonylag gyorsan elszíneződnek, és így a műanyagtermékek nemcsak esztétikai értéke, hanem egyéb fizikai és mechanikai tulajdonságai is erősen romlanak. Sokféle megoldással próbálkoztak, hogy az egyrészt hatásukat egyébként kedvezően befolyásoló fém szappankeverékek stabilizáló hatását tartósítsák, illetve növeljék.

A hatás növelésének egyik lehetőségként az előállítások a fém sókeverékekkel a monokarbonsav-komponent próbálták variálni: alifás monokarbonsavakon kívül dikarbonsavakat, aromás karbonsavakat, sőt sok esetben fémfenolátokat is alkalmaztak. Az alifás sorból többek között a heptán-, az oktán- (2-til-hexán-), a laurin-, a sztearin-, az olaj-, a mirisztin- stb. savat, továbbá a fenol és különféle helyettesített fenolok Ba-, Cd- és más fémekkel képzett sóit is felhasználták már hasonló célokra. Ilyen megoldásokat ismertetnek például az US 3 728 282. (1973), a JP 74/128 956. (1974) és az EP 47 894. (1982) sz. leírásokban.

Másik javítási módként a Ba-Cd-karboxilátok vagy -fenolátok egymáshoz viszonyított optimális arányát kísérelték megtalálni. Az arányváltoztatásoknak viszont határt szab egyfelől az, hogy egyébként környezetre ártalmas Cd-só túlzott mennyiségben már a polimer degradációját segíti elő, másfelől, a növekvő arányban alkalmazott Ba-szappan már a PVC feldolgozásának a kezdetekor elszíneződéseket (kezdeti színek) okoz. A két fém só mennyiségi arányának változtatásakor számos kutató észlelt és igazolt színeződési hatásokat, bár ebben a kérdésben közlemények és szabadalmak között nem teljes az összhang. D. Braun és D. Hepp vizsgálatai szerint a Cd- és a Ba-oktátok keverékei közül a 2:1 arányú az optimális [Angewandte Makromolekulare Chemie, 66, 23 (1978)], ezzel szemben Vymazal és munkatársai (European Polymer Journal, 17, 1. 77 (1981)), vagy Rånby és munkatársai (Polymer, 24, 9. 1189 (1983)) szerint az 1:1 arányú keverék a leghatásosabb. Elképzeltető, hogy az arányok vonatkoztatási alapjai nem azonosak.

Ancunyiban az alkalmazandó fém szappanok közül a Ba-Zn-karboxilátokat részesítik előnyben, azokat általában olyan módon adagolják, hogy a Zn-karboxilát-hoz képest 1,5-2-szeres legyen a Ba-karboxilát mennyisége. [Lásd például a 2 652 408 sz. NSZK-beli

(1977), a 77/47 948. sz. (1977) és az 57/143 348. sz. japán (1982)) leírásokat.

A hatásjavítás fokozásához a Ba-, Cd- és/vagy egyéb fémek – például a cink – sóinak megfelelő arányú keverékehez más típusú vegyületeket, ún. kostabilizátorokat kevertek, amelyek önmagukban nem vagy csak kismértékben stabilizálnak, a fém szappanokkal együttesen azonban, az utóbbiak hatását – szinergizmus révén – növelik. Alkalmazásuk a fém szappanok mennyiségének egyidejű csökkentettségére miatt gazdaságossági szempontból is előnyös. Ilyen adalékokként a különböző szabadalmi dokumentumok szerint Ba-Cd-típusú stabilizátor-kompozíciókban szerves foszfitokat, epoxidált olajokat, különféle poliolokat, nitrogéntartalmú vegyületeket, továbbá fenolos hidroxil-csoportot(ka)t tartalmazó antioxidánsokat alkalmaznak.

A már említett igen nagyszámú próbálkozás azonban többnyire csak részeredményeket hozott. Így például az is ismert, hogy a PVC vagy más vinil-polimerek élettartama – amelyet sok esetben a megfelelően kompaundált polimer/stabilizátor keverékből készült fóliaminták – statikus vagy dinamikus módon – hőörögtetése során, a fólia teljes elcsúsztatásával vagy megfeketedésével jellemeznek – alkalmas kombinációk alkalmazásakor jelentősen meghosszabbodik, ugyanakkor viszont az esztétikailag előnytelen kezdeti elszíneződés már viszonylag nagyon hamar jelentkezik és ez az élettartam megnövekedése terén mutatott előnyt messzemenően lerontja. Így például a DD 154 708 (1982) sz. szabadalmi leírás szerint 3,5-8 tömeg% Ba- és 2-12 tömeg% Cd-tartalmú fém szappan keverék mellett bázikus ólom-sztearát és ólom-foszfit keveréket alkalmaznak a hatás növelésére. A JP 72/31 691 (1972) sz. bejelentésben Cd- és Ba-laurát mellett pentaeritrit-tetrakis(z-fenil-tridecyl-foszfit) kostabilizátort, a JP 74/128 956 (1974) sz. bejelentésben pedig Cd- és Ba-oktáthoz difenil-foszfitot és epoxidált szójaoilajat adnak meg adalékként.

A gyakorlatban használt újabb stabilizátor kombinációknak általában az a hibájuk, hogy az alkalmazásukkal feldolgozott vinilpolimerek hőregedése során ugyan kedvezőbb kezdeti színeket biztosítanak, de a kezdeti színek javulásának mértékével fordított arányban romlik a polimertermék élettartama. Így végül is ez a megoldás nem ad módot kellően hőstabilis és a termék tulajdonságait hosszú időn keresztül megőrző vinil-polimer előállítására.

Az US 4 368 139 (1983) sz. szabadalom 2:1 arányú Cd-/Ba-laurát keverék esetében pentaeritrit, biszfenol A és epoxidált szójaoilaj kostabilizátorok alkalmazását védi. A DD 229 709 (1985) sz. szabadalmi leírásban Cd-laurát és Ba-benzoát a fém szappanpár és polietilén-glikol-dibenzoát, pentaeritrit és biszfenol A a kostabilizátor. Ezeknek a kombinációknak az a hátrányuk, hogy egyrészt túl sok komponenst tartalmaznak, másrészt, hogy az adalékok egy része nehezen hozzáférhető, csak komplikáltabb, költséges eljárásokkal állítható elő. Többnyire az is hátrány, hogy az egyes további adalékokból, például epoxidált szójaoilajból, szerves

1

HU 209 730 B

2

foszfitokból stb., a fémszappankeveréken felül még jelentős mennyiségben van rájuk szükség, a megfelelő hatás eléréséhez.

Sok olyan eljárás ismeretes, amely szerint Ba-Zn-karboxilátokat alkalmaznak PVC stabilizálására. Példaként a 2 652 408 sz. NSZK-beli szabadalom szerinti kompozíció (1977) 1000 rész PVC és 500 rész dioktil-ftalát mellett 5 rész aril-foszfitot, 5,6 rész Zn-sztearátot, 9 rész Ba-sztearátot és 0,5 rész oktazozanol-benzoil-actánt tartalmaz; a 77/47 948 sz. japán bejelentés (1977) szerint 100 rész PVC-hez és 48 rész dioktil-ftaláthoz 2 rész epoxidált szójaolajat, 0,8 rész Ba-sztearátot, 0,4 rész Zn-sztearátot, 0,6 rész trifenil-foszfitot, 0,2 rész butil-hidroxitoluolt és 0,1 rész 1,3-diketont kevernek. Hasonló megoldásokat közül a 222 038 sz. cseh-szlovák (1985) és a 226 292 sz. NDK-beli (1985) szabadalmi leírásokban. Az 57/133 140 sz. japán bejelentésben (1982) a 6-anilino-1,3,5-triazin-2,4-diolt, a 2 449 705 sz. francia leírásban (1980) a szerves monofoszfitok fémsóit, a 28 268 sz. európai szabadalmi bejelentésben (1981) a tio-1,3-dikarbonil-vegyületeket, a 77/26 549 sz. japán bejelentésben (1977) pedig a tert-butil-glicidil-éter és a pentaeritrit 1:1 arányú keverékét említik meg a már ismertetett komponenseken kívül.

Alig ismeretes viszont olyan eljárás, amely szerint szilárd bárium-cink-karboxilát alapú stabilizátor-kompozíciót használnának légysírt nem tartalmazó PVC feldolgozásához és az ismertetett eljárások sem szolgáltatnak elég stabil termékeket. [Az 57/143 341 sz. japán bejelentésben (1982) például olyan keveréket ismertetnek, amelyben a stabilizátor 0,5 rész Zn-sztearátból, 1 rész Ba-sztearátból és 0,5 rész 3,3-diamino-difenilből áll.]

A PVC hőregedése (például a feldolgozás) során jelentkező ún. kezdeti színké javítására a Ba-Cd alapú kompozíciók esetén kevés Zn-karboxilát adagolását, a Ba-Zn alapú kompozícióknál pedig kevés 1,3-diketont adagolását találnak előnyösnek.

Összgezve tehát, a technika mai állása szerint nem ismeretesek olyan bárium-kadmium- és/vagy cink-alapú stabilizátor-kompozíciók, amelyek viszonylag kevés, kémiai összetételükre tekintve egyszerű és jól beszerezhető komponensekből állnak és ugyanakkor annálval hatásosabbak az eddig használt adalékokhoz képest, hogy belőlük a megfelelő stabilitás biztosításához már kis mennyiségek is elegendőek.

A stabilizátor kombinációk készítésével kapcsolatban nem kevésbé fontos az az igény, amely technikai kivitelezés paramétereivel (hőmérséklet, kémiai és fizikai műveletek, gyártási idő) kapcsolatban fennáll, nevezetesen, hogy a jó eredmény eléréséhez a legkisebb erőfeszítésre legyen szükség, más szóval a stabilizátor-kompozíciót minél könnyebben beszerezhető, minél kevesebb alapanyagból, minél egyszerűbb folyamatban és berendezésben és minél nagyobb termelékenységgel lehessen előállítani.

A cél eléréséhez mindenképp olyan kompozíciók előnyösek, amelyek 70-80 % mennyiségben két vagy legfeljebb három egyszerű fémszappant és - a szin-

kostabilizátort tartalmaznak és alkalmazásuk esetén már viszonylag kisebb mennyiségekkel is el lehet érni a polimer kívánt stabilitását.

Az tapasztaltuk, hogy a fémszappanok egymáshoz viszonyított molarányát az eddigi gyakorlatból lényegesen eltérően kell megválasztani előnyös hatású keverékek előállításához. A Ba-Cd alapú keverékeknel a Cd-sztearát/Ba-sztearát előnyös molaránya 2,1-2,6; míg a Ba-Zn-kompozícióknál a Zn-sztearát/Ba-sztearát előnyös molaránya 1,0-1,5. Az utóbbi arány különösen meglepő, mert a gyakorlatban használt és a szakirodalomban ismertetett arányokhoz képest éppen fordított.

További kostabilizátorként jó hatásúnak bizonyult a megfelelő arányban alkalmazott 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propán, másnéven dián.

Melegpő volt ugyanakkor az a megfigyelésünk, hogy a bizonyos kombinációkban eddig is alkalmazott dián helyett vagy mellett, hasonlóan kiváló eredménnyel használhatók a tio-propionsav-észterek, például a disztearil- vagy a dilauril-tio-dipropionát. Ilyen stabilizátor kombinációkat az eddigi gyakorlatban még nem alkalmaztak. A vinil-polimerek stabilizálásánál poliolok és tio-propionsav-észterek egyidejű alkalmazására egyáltalán nincs példa a szakirodalomban.

Az irodalmi adatok szerint a kereskedelmi pentaeritrit - magas olvadáspontja és az ömledékben való nehéz eloszthatósága miatt - a PVC, illetve a vinil-polimer termékek feldolgozásakor általában összeférhetőségi gondok okoz (egyenlősen eloszlás, kirakódás a feldolgozógépen). Ezt a hátrányt találmányunk alkalmazásakor kis szennyezéssel vagy dehidratált pentaeritrittel, illetve trimetilol-propánnal nagymértékben csökkenteni tudtuk, ugyanakkor a poliol mennyiségét - különösképpen a tio-propionátok igénybevételével - mérsékeljük.

A főösszegében Ba-Cd-karboxilátokból felépülő stabilizátor-kompozíciók mellett az utóbbi évtizedekben nő az érdeklődés a kadmiummentes, mindenképp a bárium-cink alapú kompozíciók iránt. Ez utóbbiak csekélyebb toxicitása és olcsósága kétségtelen előnyöket jelent, felhasználásuk azonban csak akkor válhat számottevőbbé, ha a Ba-Zn-karboxilátok hatását egyéb adalékokkal (kostabilizátorokkal) lényegesen fel lehet javítani anélkül, hogy az említett előnyök elvesznének.

A zömmel Ba-Cd alapú kompozíciókban a Cd- és Zn-karboxilátok a Ba-karboxilátra vonatkoztatott molaránya 2,1-2,6; a Ba-Zn alapú kompozícióknál a Zn-karboxilátok a Ba-karboxilátra vonatkoztatott molaránya 1,0-1,5; míg 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkoztatva mindkét főtypusnál 3,6-4,6 molekulaválts kostabilizátor van jelen.

Találmányunk alapja az a felismerés, hogy a szinergikus hatások akkor lesznek a legnagyobbak, ha az alkalmazott kostabilizátorok [a pentaeritrit, a di(trimetilol-propán), dián és/vagy tio-propionsav-észter és/vagy 1,3-diketont] a Cd- és Zn-karboxilátok egyenértékű mennyiségre viszonyítva 3,6-4,6-szoros mennyiségben vannak a kompozíciókban. Az összes kostabilizátor (K) és a Cd- és Zn-karboxilát (C) egyenértékű mennyiségeinek viszonyát a következőkben K/C-vel jelöljük.

3

1

HU 209 730 B

2

A kostabilizátorok legkedvezőbb hatásnövelését biztosító arányok megállapításához fel kell ismernünk, hogy a Cd és Zn fémek kloridjainak hatásalanítására szükséges kostabilizátor mennyisége a reaktsók kémiai egyenértékűségének figyelembevételével lehetséges.

A Cd- és Zn-karboxilátok 1-1 móljával az ugyan-csak kétféleképp kostabilizátorokból (dián, tio-dipropionátok, 1,3-di-ketonok) 1-1 mólt, a négyértékű pentaeritritből 1-2 mólt, a di/tri-metilol-propánból pedig (amely a háromértékű trimetilol-propándimerje) 1/3 mólt lehet egyenértékűnek tekinteni.

A táblmány szerinti nagyhatású stabilizátor-kompozíció jellemzői az előbbiek szerint a következők:

- a kompozícióban alkalmazott összes fémszáppan (a következőkben: F), amely Ba-, Cd- és/vagy Zn-karboxilátokból tevődik össze, 70-80 m%;
- a Cd- és kevés Zn-karboxilátok a Ba-karboxilátokra vonatkoztatott molaránya 2,1-2,6, a Zn-karboxilátok a Ba-karboxilátokra vonatkoztatott molaránya pedig 1,0-1,6 (ezt az arányt mindkét esetben vonatkozóan C/B-vel jelöljük a továbbiakban);
- a kostabilizátoroknak és a Cd-, valamint a Zn-karboxilátok egyenértékű mennyiségei közötti számarány (K/C) 3,6 és 4,6 közötti érték, azaz 1 mól Cd- és Zn-karboxilátokra vonatkoztatva 3,6-4,6 molekvivalens kostabilizátor van jelen.

Táblmányunkhoz tartozik - a különösen nagyhatású stabilizátor-kompozíciók előállításán kívül - a kompozíciók felhasználása jó kezdeti színekkel és hosszú élettartammal rendelkező vinyl-klorid alapú polimer - elsősorban PVC termékek - előállítására. A száraz porkeverékké alakított stabilizátor kompozíciókból általában 10-30 grammot adagolunk 1000 g szuszpenziós PVC-porhoz, vagy más vinyl homo-, illetve kopolimerhez. A komponensek és a polimer homogenizálása útján nyert keverékből alkalmas feldolgozási-eljárással tiszteleges késztermék gyártható.

A mennyiségekre és az arányokra vonatkozó részletesebb adatokat, a feldolgozás módját és a kapott termékek minőségét hűstabilizációs adatait a következő példákban közöljük, de táblmányunkat nem kívánjuk ezekre a példákra korlátozni.

Az 1-8. példák főösszetételében Ba-Cd tartalmú, a 9-16. példák főösszetételében Ba-Zn tartalmú stabilizátor-kompozíciókra vonatkoznak. A 7. és 8., valamint a 14. és 15. példa szerinti kompozícióknál nem teljesülnek, a többinél teljesülnek a táblmányunk szerinti feltételek. A 7., 8., 14. és 15. példák tehát ellenpéldáknak tekinthetők.

1. példa

24,5 g (34,8 mmol) bárium-sztearátot, 52 g (76,5 mmol) kadmium-sztearátot, 19 g (139,6 mmol = 279,1 mekválens) finom szemcsés (90 tömegszázalékban 63 µm-nél kisebb szemcseméretű) pentaeritrit és 4,5 g (19,7 mmol) 2,2-bisz(4-hidroxifenil)-propánt (diánt) gyorskeveréssel száraz porkeverékké dolgoztunk fel. A nyert stabilizátor kompozícióban F: 76,5 tömegszázalék, C/B: 2,2, K/C: 3,91.

2. példa

20 g (28,4 mmol) Ba-sztearátot, 50 g (73,6 mmol) Cd-sztearátot, 15 g (110,2 mmol = 220,3 mekv.) finomszemcsés pentaeritritet, 5 g (21,9 mmol) diánt és 10 g (19,4 mmol) dialauril-tio-dipropionátot (DLTDP) gyorskeveréssel száraz porkeverékké dolgoztunk fel. A nyert kompozícióban F: 70 t%, C/B: 2,59, K/C: 3,55.

3. példa

A stabilizátor-kompozíciót az 1. és 2. példában leírt módon készítettük el. 22 g (31,2 mmol) Ba-sztearát, 50 g (73,6 mmol) Cd-sztearát, 19 g (279,1 mekv.) pentaeritrit, 4,5 g (19,7 mmol) diánt és 4,5 g (6,6 mmol) disztearil-tio-dipropionát felhasználásával F: 72 t%, C/B: 2,36, K/C: 4,15.

4. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 22 g (31,2 mmol) Ba-sztearát, 58 g (73,6 mmol) Cd-sztearát, 3 g (4,7 mmol) Zn-sztearát, 20 g (293,8 mekv.) pentaeritrit és 5 g (9,7 mmol) DLTDP. C: 75 t%, C/B: 2,51, K/C: 3,88.

5. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 23 g (32,7 mmol) Ba-sztearát, 48 g (70,7 mmol) Cd-sztearát, 26 g (311,6 mekv.) ditrimetilol-propán és 3 g (13,1 mmol) diánt. F: 71 t%, C/B: 2,16, K/C: 4,59.

6. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 21 g (39,2 mmol) Ba-laurát, 49 g (95,9 mmol) Cd-laurát, 22 g (323,2 mekv.) pentaeritrit és 8 g (35,0 mmol) diánt. F: 70 t%, C/B: 2,45, K/C: 3,73.

7. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 36 g (51,1 mmol) Ba-sztearát, 42 g (61,8 mmol) Cd-sztearát, 18 g (264,4 mekv.) pentaeritrit és 4 g (17,5 mmol) diánt. F: 78 t%, C/B: 1,21, K/C: 4,56.

8. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 33 g (46,9 mmol) Ba-sztearát, 36 g (53,0 mmol) Cd-sztearát, 18 g (264,4 mekv.) pentaeritrit és 13 g (56,9 mmol) diánt. F: 69 t%, C/B: 1,13, K/C: 6,06.

9. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 15,5 g (227,7 mekv.) pentaeritrit és 9,5 g (18,4 mmol) dialauril-tio-dipropionát. F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,15.

10. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 13,0 g (191,0 mekv.) penta-

titrit, 8,0 g (35,0 mmol) dián és 4,0 g (7,8 mmol) dilauryl-tio-dipropionát. F: 75 t%, C/B: 1,1 K/C: 3,94.

11. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentaeritrit, 7,5 g (89,9 mekv.) ditrimetilol-propán és 10,0 g (43,8 mmol) dián. F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,11.

12. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,2 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentaeritrit, 7,5 g (89,9 mekv.) ditrimetilol-propán, 2,0 g (17,5 mmol) dián és 8,0 g (62,4 mmol) α -acetil-butilolakton. F: 75 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,57.

13. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 40,0 g (56,8 mmol) Ba-sztearát, 40,0 g (63,3 mmol) Zn-sztearát, 16,0 g (235 mekv.) pentaeritrit és 4,0 g (7,8 mmol) dilauryl-tio-dipropionát. F: 80 t%, C/B: 1,1, K/C: 3,84.

14. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 28,0 g (39,8 mmol) Ba-sztearát, 42,0 g (66,4 mmol) Zn-sztearát, 5,0 g (73,4 mekv.) pentaeritrit és 25,0 g (48,6 mmol) dilauryl-tio-dipropionát. F: 70 t%, C/B: 1,7, K/C: 1,84.

15. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 25,7 g (36,5 mmol) Ba-sztearát, 50,8 g (80,3 mmol) Zn-sztearát, 19,0 g (279,1 mekv.) pentaeritrit és 4,5 g (19,7 mmol) dián. F: 76,5 t%, C/B: 2,2, K/C: 3,72.

16. példa

Az előző példákhoz hasonlóan készített kompozíció összetétele: 37,5 g (53,5 mmol) Ba-sztearát, 37,5 g (59,3 mmol) Zn-sztearát, 7,5 g (110,2 mekv.) pentaeritrit, 7,5 g (89,9 mekv.) trimetilol-propán, 2,0 g (17,5 mmol) dián és 8,0 g (22,3 mmol) sztearoil-benzoil-metán és palmitoil-benzoil-metán 70:30 mólarányú keverék. F: 75,0 t%, C/B: 1,1, K/C: 4,04.

Az 1-16. példák szerinti stabilizátor kompozíciókból az előzőekben ismertetett módon 20 g-ot adtunk 1000 g PVC-hez (Ongrovil S 5258, K-értéke 58; gyártó: Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika). 100 g ily módon nyert polimerkeverékből kéthengeres laboratóriumi hengerekben, 1:1,225-ös frikció mellett, 180 °C-on, 5 perces hengerléssel 0,5 mm vastagságú fóliákat készítettünk majd ezekből 20x480 mm-es próbatesteket vágtunk ki. A megfelelő példa szerinti stabilizátor kompozíciót tartalmazó PVC próbatesteket a példák számával egyező római számokkal láttuk el.

Az I-XVI jelzésű próbatesteket folyamatos hőregresztés berendezésben (W. Mathis Thermotester; Typ LTSF; Svájc) 190 °C-on vizsgáltuk. A próbatest a Ba-Cd alapú

kompozíciók esetében a behelyezés után egy perccel 30 másodpercenként 3 mm-t, a Ba-Zn alapú kompozíciók esetén 6 mm-t haladva lépett ki felfűtött térből. A próbatest kifelé haladó részei így egyre hosszabb hőigénybevételnek voltak kitéve, aminek következtében a próbatest fokozódó mérvű elszíneződésével jelent meg. Az elszíneződés mértékének meghatározására a Szerves Vegyipari Kutatóintézetben kifejlesztett SYNMIERO@színskálat alkalmazhatunk, az MSZ 0 940 023-85. sz. magyar szabványban rögzített módon. A SYNMIERO@-ban alkalmazott 10 tagú színskála olyan lineárisan mélyülő színsor, amelynek 1-es fokozata színtelen, 10-es fokozata pedig fekete. A sárgás-barnás árnyalatokon áthaladó színsor egyes fokozatát a nemzetközi C. I. E. rendszer Y koordináta értékével (világossági tényező) fordítva arányos színszámokkal képeztük.

Az I-XVI jelű próbatestek és külföldi etalonokkal készült Et_I-Et_{IV} próbatestek hőstabilitási vizsgálatának eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. A Mathis hőstabilitásként feltüntetett, percekben megadott értékek azokat a t₁ és t₂ időket szemléltetik, amelyek a kezdő sárgulást jelző 3-as, illetve az erős barnulást jelző 7-es színnel egyező elszíneződésig elteltek. A minták színének a színskálaival való összehasonlítása vizuálisan történt. A táblázatban szereplő nagyobb számok, érelemszerűen nagyobb hőstabilitású polimerrendszerre, azaz a polimerben lévő hatásosabb stabilizátor-kompozícióra utalnak. A táblázatban szereplő 1-8. kompozíció főösszetételében Ba-Cd-karboxilátot, míg a 9-15. számú főösszetételében Ba-Zn-karboxilátot tartalmaz. A táblázat bemutatja a külföldi, kurrens stabilizátorokkal készült próbatestekkel elért eredményeket is, amelyek közül az Et_I és Et_{II} Ba-Cd alapú, míg az Et_{III} és Et_{IV} Ba-Zn alapú stabilizátor-kompozíciót tartalmaz.

I. táblázat
Hőstabilitási vizsgálatok

PVC-próbatest	Mathis hőstabilitás (perc)	
	t ₁	t ₂
I	12	38
II	13	37
III	12	37
IV	14	36
V	18	36
VI	12	40
VII	9	33
VIII	9	32
Et _I	9	41
Et _{II}	13	32
IX	5	19
X	3	21
XI	4	19
XII	9	20
XIII	1	20
XIV	0	12
XV	5	12,5
XVI	10	19
Et _{III}	0	14
Et _{IV}	1	12

1

HU 209 730 B

2

Az I. táblázat eredményeinek értékeléséhez és jelen táblomány megállapításainak igazolásához az 1-15. példák szerint készített stabilizátor-kompozíciók kiemelt jellemzőit (F, C/B, K/C) a II. táblázatban foglaltuk össze.

II. táblázat

stabilizátor-kompozíció	F t%	C/B mmol/mmol	K/C mekv/mmol
1.	76,5	2,20	3,91
2.	70,0	2,59	3,55
3.	72,0	2,36	4,1
4.	75,0	2,51	3,88
5.	71,0	2,16	4,59
6.	70,0	2,45	3,73
7.	78,0	1,21	4,56
8.	69,0	1,13	6,06
9.	75,0	1,11	4,15
10.	75,0	1,11	3,94
11.	75,0	1,11	4,11
12.	75,0	1,11	4,57
13.	80,0	1,11	3,84
14.	70,0	1,67	1,84
15.	76,5	2,20	3,72
16.	75,0	1,11	4,04

Az I. és a II. táblázat összevetéséből megállapítható, hogy jó kezdeti színekkel és hosszú élettartammal rendelkező PVC-termékeket a Ba-Cd-alapú sorból az 1-6., a Ba-Zn-alapú sorból pedig a 9-13. számú stabilizátor-kompozíciók felhasználásával lehet elérni. Olyan kompozíciókkal, amelyeknél a táblományunk szerinti feltételek nem teljesülnek – például a 7., 8.,

továbbá a 14. és 15. kompozíciókkal – kisebb stabilitású termékeket kapunk. Az eredmények nem kézenfekvőek, a táblományunk szerinti megoldáshoz nem lehet optimalizálással eljutni.

5

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. stabilizátor-kompozíciók nagy hőstabilitású, vinyl-klorid alapú polimercekhez, *azzal jellemezve*, hogy fémszappanként 70-80 tömeg%-ban 8-22 szénatomos Cd-, Zn- és Ba-karboxilátokat, továbbá kostabilizátorként 20-30 tömeg%-ban pentacritritet és/vagy di(trimetilol-propán)-t és/vagy diánt és/vagy tio-dipropionsav-di(8-22 szénatomos) észter és/vagy 6-25 szénatomos 1,3-diketont tartalmaznak olyan mennyiségben, hogy a Cd- és Zn-karboxilátok együttes mennyiségének és a Ba-karboxilát mennyiségének molaránya 2,1-2,6, a Zn-karboxilát és a Ba-karboxilát molaránya 1,0-1,5 közötti érték, és a kompozíciókban 1 mol Cd- és Zn-karboxilátra vonatkoztatva összesen 3,6-4,6 molekvivalens kostabilizátor van jelen.

2. Az 1. igénypont szerinti stabilizátor-kompozíciók, *azzal jellemezve*, hogy 8-20 szénatomos Ba-, Cd- és Zn-karboxilátokat tartalmaznak.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti kompozíciók, *azzal jellemezve*, hogy legalább 90 tömeg%-ban 63 µm-nél kisebb szemcseméretű vagy dehidratált pentacritritet tartalmaznak.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciók, *azzal jellemezve*, hogy tio-dipropionsav-észterként dilauril-tio-dipropionátot vagy disztearil-tio-dipropionátot tartalmaznak.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti kompozíciók, *azzal jellemezve*, hogy 1,3-diketonként α-acetil-γ-butirolaktont tartalmaznak.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: dr. Szvoboda-Dománszky Gabriella osztályvezető
ARCANUM Databázes – BUDAPEST